



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nl gungsschrift
⑩ DE 44 38 961 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 44 38 961.2
㉑ Anmeldetag: 31. 10. 94
㉒ Offenlegungstag: 2. 5. 96

㉓ Int. Cl.⁶:
A 22 C 13/00
B 65 D 37/00
C 08 L 3/02
C 08 J 3/18
C 08 J 5/18
C 08 J 7/04
// (C08L 3/02,5:04,
5:08,1:08,89:00)C08K
5/053,5/10,5/21,C08J
5/04,3/24

DE 44 38 961 A 1

㉔ Anmelder:
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

㉕ Erfinder:
Hammer, Klaus-Dieter, Dr., 55120 Mainz, DE; Grolig,
Gerhard, Dr., 64546 Mörfelden-Walldorf, DE; Beissel,
Dieter, 65203 Wiesbaden, DE

㉖ Wursthüllen aus thermoplastischer Stärke und Verfahren zu deren Herstellung

㉗ Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von
thermoplastisch verarbeitbarer Stärke für Wursthüllen sowie
ein Extrusionsverfahren zu ihrer Herstellung.

DE 44 38 961 A 1

DE 44 38 961 A1

1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine schlauchförmige Wursthülle sowie ein Extrusionsverfahren zu ihrer Herstellung.

Bedeutung erlangten bei der Wurstherstellung praktisch nur die Kollagendärme (= Hautfaserdärme), die Cellulosehydratdärme und die Därme aus synthetischen Polymeren. Letztere bestehen allgemein aus Polyamid, Polyethylen, Polypropylen, Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat oder Polyvinylidenchlorid-Mischpolymerisaten. Andere Kunstdärme, wie Därme aus eiweiß- oder acrylatbeschichtetem Gewebe, sind kaum erwähnenswert.

Kollagen- und Cellulosehydratdärme haben den Vorteil, daß sie aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden, biologisch abbaubar und damit kompostierbar sind. Die Verfahren zu ihrer Herstellung sind jedoch allgemein sehr aufwendig und umweltbelastend. So stellt man beispielsweise Kunstdärme auf der Basis von Cellulosehydrat nach dem Viskoseverfahren her, bei dem Natronlauge und Schwefelkohlenstoff verwendet werden.

Die aus synthetischen Polymeren hergestellten Därme lassen sich einfach und preiswert durch Extrusion herstellen, aber sie sind nicht biologisch abbaubar und müssen daher aufwendig entsorgt werden.

Es bestand somit die Aufgabe, eine Wursthülle zur Verfügung zu stellen, die die Vorteile der bekannten Hüllen in sich vereinigt. Sie sollte für alle Wursttypen geeignet, aus nachwachsenden Rohstoffen einfach und umweltfreundlich herstellbar und biologisch abbaubar sein.

Die Aufgabe wurde gelöst durch die Verwendung von thermoplastisch verarbeitbarer Stärke.

Natürliche Stärke, wie Kartoffel-, Mais- oder Getreidestärke, besteht aus Makromolekülen und ist sehr inhomogen. Die Makromoleküle liegen in Form einer α -Helix vor. Beim Erhitzen zersetzt sich die natürliche Stärke bevor sie die Schmelztemperatur erreicht. Wird vorher Wasser hinzugefügt, erhält man eine thermoplastisch verarbeitbare Masse. Da Wasser aufgrund des niedrigen Siedepunkts verfahrenstechnisch nicht so günstig ist, sind Zuschlagstoffe wie Glycerin, Ethylenglykol oder Propylenglykol besser geeignet, da sie einen höheren Siedepunkt haben. Der Anteil dieser Zuschlagstoffe sollte mindestens 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der trockenen Stärke, betragen.

Thermoplastische Stärke, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie daraus hergestellte Formkörper sind aus den WO 90/05161 und 90/10019 bekannt. Als Verwendungszwecke wurden angegeben: Füllstoff oder Formulierungshilfsstoff in thermoplastischen und duroplastischen Polymeren oder Trägermaterial für Wirkstoffe, wie Pharmawirkstoffe, oder Reagenzien, wie Flockierungsmittel für Abwässer. Extrudierte Folien aus thermoplastischer Stärke sollen in einer wasserarmen Umgebung oder auf einer wasserdurchlässigen Unterlage ausgelegt werden und Wasser binden. Dadurch soll in wüstenähnlichen Gegenden die Bewässerung des Bodens effizienter gestaltet werden. Es gab bisher keinerlei Hinweis, daß die thermoplastische Stärke zur Herstellung von Wursthüllen geeignet sein könnte, noch dazu solchen, die einen weiten Anwendungsbereich abdecken.

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung der Wursthüllen dient die thermoplastische Stärke, die in den genannten WO-Schriften offenbart ist. Diese Stärke liegt allge-

2

mein als Granulat oder in Form von Kügelchen vor. Es ist entscheidend für die Herstellung von Wursthüllen mit optimalen Eigenschaften, daß die natürliche Stärke unter Aufhebung der α -Helix-Struktur in den amorphen Zustand überführt wird. Das gelingt beispielsweise durch Erhitzen und mechanisches Mischen, zweckmäßig in einem Knetter oder in einem Ein- oder Zweischnecken-Extruder. Um ein Schmelzen der Stärke unterhalb der Zersetzungstemperatur zu erreichen, werden die bekannten Plastifizierungsmittel, wie Wasser, Butan-1,3-diol, Glycerin, Diglycerin, N,N-Dimethyl-harnstoff, Sorbit oder Citrat, verwendet.

Beim Plastifizieren mit Wasser wird dieses in einem Anteil von etwa 15 bis 25 Gew.-%, bevorzugt etwa 17 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der plastifizierten Stärke, verwendet. Die Temperatur sollte etwa 100 bis 130 °C betragen. Beim Plastifizieren mit Glycerin reicht ein Anteil von 0,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 16 Gew.-%, aus, wiederum jeweils bezogen auf das Gewicht der Stärke. Die Temperatur liegt in diesem Fall zweckmäßig etwas höher. Günstig sind 150 bis 170 °C. Der kristalline Anteil sollte in der thermoplastischen Stärke auf jeden Fall weniger als 5 Gew.-% betragen.

Um die Hüllen den verschiedenen Wursttypen anzupassen, werden der granulierten thermoplastischen Stärke geeignete Stoffe hinzugefügt. Das sind insbesondere Fasern, die die mechanische Festigkeit erhöhen. Solche Wursthüllen sind neu und Teil der vorliegenden Erfindung.

Hüllen für Rohwurst enthalten zweckmäßig neben der thermoplastischen Stärke

5 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%, Faserverstärkung, bevorzugt Baumwollkämmlinge, 3 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%, Protein, bevorzugt Gelatine, Casein oder Weizenprotein, und 2 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 10 Gew.-%, Vernetzungsmittel, bevorzugt eine Dicarbonsäure, einen Dialdehyd, ein Diisocyanat oder ein Diepoxid.

Diese und auch die folgenden Angaben in Gew.-% beziehen sich auf das Gewicht der plastifizierten Stärke (Gesamtgewicht von Stärke + Plastifizierungsmittel).

Um den Anforderungen für Brüh- und Kochwurst bzw. -schinken zu genügen, ist eine Faserverstärkung notwendig. Dafür eignen sich besonders Baumwoll-Linter, synthetische Faser oder Regeneratfasern (= Fasern aus regenerierter Cellulose). Der Anteil der Faserverstärkung beträgt allgemein 3 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%.

Eine weitere Qualitätsverbesserung — je nach Anwendungsbereich — läßt sich durch zusätzliche synthetische Polymere, bevorzugt weiche und zähe Polyamide, Polyester, Polyolefine, Ethylen/Acrylsäureethylester/Maleinsäureanhydrid-Copolymere oder Polyvinylpyrrolidon (PVP) erzielen. Die Polyolefine sind bevorzugt Hochdruckpolyethylen oder Polypropylene. Der Anteil der synthetischen Polymere beträgt zweckmäßig 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%. Vernetzungsmittel steigern die Wasserbeständigkeit. Deren Anteil beträgt bei den Hüllen für Brühwurst und Kochschinken 2 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 12 Gew.-%. Bevorzugte Vernetzungsmittel sind bereits bei den Rohwursthüllen genannt. Gleitmittel können die Extrusion erleichtern. Hierfür sind insbesondere die bereits in der oben genannten WO 90/05161 offenbarten tierischen oder pflanzlichen Fette oder Lecithine geeignet. Gleitmittel verbessern die Schälbarkeit und ebenfalls die Wasserbeständigkeit. Ihr Anteil beträgt allgemein 2

DE 44 38 961 A1

3

bis 12 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 6 Gew.-%.

Faserfreie, transparente Hüllen enthalten zweckmäßig neben der thermoplastischen Stärke Alginat, Chitosan, extrudierbare Cellulose-Derivate (bevorzugt Celluloseacetat oder -propionat) und/oder Proteine (bevorzugt Gelatine). Die zusätzlichen Bestandteile haben einen Anteil von 5 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 50 Gew.-%. Zur Verbesserung der mechanischen Stabilität sowie der Wasser- und Kochbeständigkeit können zusätzlich die oben genannten Vernetzungsmittel in einem Anteil von 2 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 10 Gew.-%, vorhanden sein. Die Geschmeidigkeit der verstreckten Wursthülle kann noch mit einem Weichmacher, bevorzugt Glycerin oder Citronensäureester, verbessert werden. Der Anteil des hinzugefügten Weichmachers beträgt 3 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 20 Gew.-%.

Ein Verfahren zur Herstellung der Wursthüllen auf Stärkebasis ist ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus thermoplastischer Stärke und den übrigen Bestandteilen mit Hilfe eines Extruders, vorzugsweise eines Ein- oder Zweisnecken-Extruders, und einer daran angeschlossenen Ringdüse, die auf 100 bis 140°C, bevorzugt 105 bis 120°C, erhitzt ist, zu einer schlauchförmigen Hülle geformt, diese dann aufgeblasen und im Verhältnis 1 : 2 bis 1 : 10, bevorzugt 1 : 3 bis 1 : 5, jeweils bezogen auf die Fläche, verstreckt wird. In dem Extruder bildet sich dabei eine homogene Schmelze. Während des Verstreckens durch Blasformen wird die Hülle vorzugsweise mit Luft aufgeblasen.

In einem weiteren Schritt kann anschließend innen und/oder außen eine Imprägnierung oder Beschichtung aufgebracht werden. Sie dient insbesondere zur Verbesserung der Bräthftung oder zur Erhöhung der Schimmelresistenz.

Die Wursthüllen auf Stärkebasis weisen alle positiven Eigenschaften der Cellulosehydrathüllen auf. Die von den Cellulosehydrathüllen bekannten Imprägnierungen oder Beschichtungen sind allgemein auch für die Stärkehüllen geeignet. Insbesondere können auch Schichten aufgebracht werden, die als Barriere für Sauerstoff und/oder Wasserdampf wirken. Die Stärkehüllen lassen sich dadurch allen wichtigen Wursttypen anpassen.

Herstellung der thermoplastischen Stärke

100 kg Kartoffelstärke wurden im Vakuum getrocknet bis der Wassergehalt weniger als 0,3 Gew.-% betrug. Die Stärke wurde dann mit 50 kg Glycerin (99-gew.-%ig) in einem Knetter bei einer Temperatur von 160 bis 190°C vermischt. Zur Aufhebung der Helixstruktur wurde die dabei erzeugte Schmelze etwa 2 Stunden lang bei einer Temperatur von 170°C gehalten. Danach wurde sie extrudiert und granuliert. Die Stärke blieb in dem Granulat auch nach längerer Lagerung fast vollständig amorph.

Beispiel 1

Zur Herstellung einer Rohwursthülle mit Faserverstärkung wurden 75,0 kg des oben beschriebenden Granulats (50 kg Stärke + 25 kg Glycerin) mit 10,0 kg Baumwoll-Linters, 10,0 kg Gelatine, 2,5 kg Adipinsäure und 2,5 kg Sonnenblumenöl

4

vermischt, bei 110 bis 120°C extrudiert und im Verhältnis 1 : 8, bezogen auf die Fläche, längs- und querverstreckt. Auf diese Weise erhielt man einen Schlauch vom Kaliber 60 (= 60 mm) mit einer Wanddicke von 90 m.

Der Schlauch wurde dann flachgedrückt, aufgewickelt und anschließend zu Raupen aufgestockt oder zu einseitig abgebundenen Abschnitten konfektioniert.

Um die mechanischen Eigenschaften der Hülle zu testen, wurde sie gewässert und einer Druckprobe unterzogen. Sie platzte erst bei einem Druck von 65 bis 72 kPa (Platzdruck). Die statische Dehnung bei 21 kPa lag bei 65 bis 75 mm.

Um die Anwendbarkeit zu testen, wurden die Hüllen mit Salamibrät gefüllt und dem üblichen Reifungsvorgang unterzogen. Während des Reifens löste sich die Hülle nicht vom Brät, d. h. es kam nicht zum sogenannten "Abstellen" der Hülle. Die Schälbarkeit der gereiften Salami wurde mit "2" beurteilt (Notenskala von 1 bis 6; 1 = sehr gute Schälbarkeit, 6 = nicht mehr schälbar).

Beispiel 2

Zur Herstellung einer Hülle für Brüh- und Kochwurst bzw. -schinken wurden

75,0 kg des oben beschriebenen Granulats mit
7,5 kg Baumwoll-Linters,
20,0 kg eines weichen, geschmeidigen Copolyamids,
5,0 kg Glyoxal und
7,5 kg Lecithin

gemischt. Das Gemisch wurde durch etwa halbstündiges Kneten bei 185°C homogenisiert und dann durch eine Ringdüse für Kaliber 60 extrudiert. Durch Blasformen wurde die schlauchförmige Hülle dann im Verhältnis 1 : 6 (bezogen auf die Fläche) längs- und querverstreckt. Die Wandstärke des verstreckten Schlauches betrug 85 m. Der Platzdruck der gewässerten Hüllen lag bei 72 kPa, die statische Dehnung bei 21 kPa bei 68 mm.

Ein gewässertes, einseitig abgebundenes Stück der Hülle wurde dann mit Fleischwurstbrät gefüllt. Die Hülle ließ sich von der wie üblich gebrühten und geräucherten Wurst problemlos abziehen.

Beispiel 3

Zur Herstellung einer faserfreien, transparenten Wursthülle wurden

75,0 kg des oben beschriebenen Granulats mit
20,0 kg Gelatine,
10,0 kg Chitosan,
7,5 kg Glyoxal,
5,0 kg Acetylcitronensäure-triethylester (®Citroflex A4) und
2,5 kg Lecithin

gemischt, in einem Extruder bei 178°C zu einer homogenen Schmelze verarbeitet und durch eine Ringdüse für Kaliber 75 extrudiert. Die schlauchförmige Hülle wurde dann durch Blasverformen im Verhältnis 1 : 8 (bezogen auf die Fläche) längs- und querverstreckt, anschließend flachgedrückt und aufgewickelt. Die Wandstärke der verstreckten Hülle betrug 108 m. Der Platzdruck der gewässerten Hülle lag bei 30 kPa. Die statische Dehnung bei 15 kPa betrug 88 bis 92 mm.

Einseitig abgebundene Abschnitte der schlauchförmigen Hülle wurden mit Bierwurstbrät gefüllt. Nach dem Brühen und Räuchern ließ sich die Hülle gut vom Brät abschälen.

DE 44 38 961 A1

5

Beispiel 4

Eine faserfreie Hülle ließ sich auch mit Stärke herstellen, die mit Wasser anstelle von Glycerin plastifiziert war. Dazu wurden

100,0 kg Kartoffelstärke mit

7,0 kg Wasser,

1,0 kg Sonnenblumenöl und

0,5 kg Lecithin

gemischt. Das Gemisch wurde in einem Knetter bei 165°C geschmolzen und 1 Stunde lang homogenisiert. Danach wurde die Schmelze extrudiert und granuliert.

60,0 kg des so hergestellten Granulats wurden dann mit

10,0 kg Gelatine,

10,0 kg Chitosan,

10,0 kg Glycerin,

7,5 kg Glyoxal und

5,0 kg Sonnenblumenöl

vermischt. Das Gemisch wurde mit Hilfe eines Extruders in eine homogene Schmelze verwandelt und durch eine Ringdüse für Kaliber 80 extrudiert. Durch Blasformen im Verhältnis 1 : 6 (bezogen auf die Fläche) wurde die schlauchförmige Hülle dann längs- und querverstreckt. Anschließend wurde die Hülle flachgelegt und aufgerollt. Die Wandstärke der verstreckten Hülle betrug 95 µm. Der Platzdruck der gewässerten Hülle lag bei 22 kPa. Die statische Dehnung bei 15 kPa lag bei 95 bis 100 mm.

Einseitig abgebundene Teilstücke der Hülle wurden mit Dauerwurstbrät gefüllt. Die Würste reiften einwandfrei und ließen sich gut schälen.

Patentansprüche

1. Verwendung von thermoplastisch verarbeitbarer Stärke in Wursthüllen.
2. Hülle für Rohwurst auf der Basis von thermoplastischer Stärke, dadurch gekennzeichnet, daß sie neben thermoplastischer Stärke 5 bis 30 Gew.-% Faserverstärkung, 3 bis 25 Gew.-% Protein und 2 bis 15 Gew.-% Vernetzungsmittel enthält.
3. Hülle für Brühwurst und Kochschinken auf der Basis von thermoplastischer Stärke, dadurch gekennzeichnet, daß sie neben thermoplastischer Stärke 3 bis 25 Gew.-% einer Faserverstärkung enthält.
4. Hülle gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich synthetische Polymere, Vernetzungsmittel und/oder Gleitmittel enthält.
5. Hülle gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der synthetischen Polymere 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%, der Anteil der Vernetzungsmittel 2 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 12 Gew.-% und der Anteil der Gleitmittel 2 bis 12 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 6 Gew.-%, beträgt.
6. Faserfreie, transparente Wursthülle auf der Basis thermoplastischen Stärke, dadurch gekennzeichnet, daß sie neben thermoplastischer Stärke Alginate, Chitosan, extrudierbare Cellulose-Derivate und/oder Proteine in einem Anteil von 5 bis 70 Gew.-%, enthält.
7. Hülle gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie Vernetzungsmittel in einem Anteil von 2 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 10 Gew.-%, und/

6

oder Weichmacher in einem Anteil von 3 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 20 Gew.-%, enthält.

8. Verfahren zur Herstellung der Wursthüllen gemäß den Ansprüchen 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus thermoplastischer Stärke und den übrigen Bestandteilen mit Hilfe eines Extruders und einer daran angeschlossenen Ringdüse, die auf 100 bis 140°C erhitzt ist, zu einer schlauchförmigen Hülle geformt werden, diese dann aufgeblasen und im Verhältnis 1 : 2 bis 1 : 10, jeweils bezogen auf die Fläche, verstreckt wird.

9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die schlauchförmige Hülle im Verhältnis 1 : 3 bis 1 : 5, jeweils bezogen auf die Fläche, verstreckt wird.

10. Verfahren gemäß Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß auf die verstreckten Wursthüllen innen und/oder außen eine Imprägnierung oder Beschichtung aufgebracht wird.

PTO 04-0260

CY=DE DATE=19960502 KIND=A1
PN=4 438 961

SAUSAGE CASINGS OF THERMOPLASTIC STARCH AND METHOD OF PRODUCING THEM
[Wursthüllen aus thermoplastischer Stärke und Verfahren zu deren
Herstellung]

K.-D. Hammer, et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
Washington, D.C. October 2003

Translated by: FLS, Inc.

PUBLICATION COUNTRY	(10): DE
DOCUMENT NUMBER	(11): 4438961
DOCUMENT KIND	(12): A1 (13): Application
PUBLICATION DATE	(43): 19960502
PUBLICATION DATE	(45):
APPLICATION NUMBER	(21): P4438961.2
APPLICATION DATE	(22): 19941031
ADDITION TO	(61):
INTERNATIONAL CLASSIFICATION	(51): A22C 13/00
DOMESTIC CLASSIFICATION	(52):
PRIORITY COUNTRY	(33):
PRIORITY NUMBER	(31):
PRIORITY DATE	(32):
INVENTOR	(72): Hammer, K.-D.; Grolig, G; Beissel, D.
APPLICANT	(71): Hoechst AG
TITLE	(54): SAUSAGE CASINGS OF THERMOPLASTIC STARCH AND METHOD OF PRODUCING THEM
FOREIGN TITLE	[54A]: Wursthüllen aus thermoplastischer Stärke und Verfahren zu deren Herstellung

This invention relates to the use of thermoplastically processable starch for sausage casings and an extrusion method for producing them.

This invention relates to a tubular sausage casing and an extrusion process for producing it.

Collagen (= membrane fiber), cellulose hydrate, and synthetic polymer skins are practically the only casings of significance in sausage making. The latter are generally made of polyamide, polyethylene, polypropylene, polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, or polyvinylidene chloride copolymers. Other artificial skins of protein-coated or acrylate-coated fabric are hardly worthy of mention.

Collagen and cellulose hydrate skins have the advantage of being produced from renewable raw materials. They are biodegradable and, thus, compostable. However, the processes use to produce them are generally quite expensive and harmful to the environment. Thus, artificial skins based on cellulose hydrate are produced by the viscose process, which utilizes sodium hydroxide solution and carbon disulfide.

Skins made of synthetic polymers can be produced easily and inexpensively by extrusion, but they are not biodegradable and are thus expensive to dispose of.

Consequently, it was the object of this invention to provide sausage casings that would combine the advantages of the known

casings. They should be suitable for all types of sausage, be produced in a simple manner from renewable raw materials, and be biodegradable.

This object was achieved by using thermoplastically processable starch.

Natural starch, such as potato, corn, or cereal starch, consists of macromolecules and is very nonhomogeneous. The macromolecules are present in the form of an α -helix. When heated, the natural starch breaks down before reaching the melting point. If water is added in advance, then a thermoplastic mass is produced. Since water is unfavorable from a production standpoint because of its low boiling point, aggregates such as glycerol, ethylene glycol, or propylene glycol are more suitable, since they have a higher boiling point. The fraction of this aggregate should be at least 5 wt-%, with reference to the weight of the dry starch.

Thermoplastic starch, a process for producing it, and shaped bodied made of it are known from WO 90/05161 and 90/10019. Suitable applications indicated for thermoplastic starch are as a filler or formulation aid in thermoplastic and thermosetting polymers, as a carrier material for active substances, such as pharmaceutically active compounds, or as reagents, such as flocculents for waste water. Extruded films of thermoplastic starch can be placed in a low-water environment or on a water-permeable underlay to bind water. In this way, it is possible to make watering of soil in arid regions

more efficient. Until now, there has been no indication that thermoplastic starch could be suitable for producing sausage casings, particularly casings with a wide range of application.

The thermoplastic starch made known in the above-mentioned WO patents serves as starting material for producing the sausage casings. This starch is generally available in the form of granules or pellets. It is crucial to the production of sausage casings with optimum properties that the natural starch be converted into the amorphous state by eliminating the α -helix structure. That can be accomplished, for example, by heating and mechanical mixing, which is expediently done in a kneader or in a single or twin-screw extruder. Known plasticizing agents such as water, butane-1,3-diol, glycerol, diglycerol, N,N-dimethylurea, sorbitol, or citrate are used to achieve melting below the decomposition temperature.

When plasticizing with water, it is used in an amount of ca. 15 to 25 wt-%, preferably ca. 17 wt-%, in each case with reference to the weight of the plasticized starch. The temperature should be ca. 100 to 130°C. For plasticizing with glycerol, an amount of 0.5 to 20 wt-% is sufficient, preferably 8 to 16 wt-%, again in each case with reference to the weight of the starch. In this case, the temperature is expediently somewhat higher. A temperature of 150 to 170°C is favorable. In any case, the crystalline portion of the thermoplastic starch should be less than 5 wt-%.

In order to adapt the casings to various types of sausage, suitable substances are added to the granulated thermoplastic starch. This includes, in particular, fibers for increasing mechanical strength. Sausage casings of this type are new and are part of the present invention.

In addition to the thermoplastic starch, casings raw cured sausage expediently contain
5 to 30 wt-%, preferably 10 to 20 wt-%, fiber reinforcement, preferably cotton combings,
3 to 25 wt-%, preferably 5 to 15 wt-%, protein, preferably gelatin, casein, or wheat protein, and
2 to 15 wt-%, preferably 3 to 10 wt-%, crosslinking agent, preferably dicarboxylic acid, a dialdehyde, a diisocyanate, or a diepoxide.

These and subsequent figures are in wt-% with reference to the weight of the plasticized starch (total weight of starch + plasticizing agent).

Fiber reinforcement is needed for meeting the requirements of scalded-meat sausage and pre-cooked sausage and ham. Cotton linters, synthetic fiber, or regenerated fiber (=fibers of regenerated cellulose) are suitable for this purpose. The amount of fiber reinforcement is generally 3 to 25 wt-%, preferably 5 to 15 wt-%.

An additional quality improvement (depending on the area of application) can be achieved with additional synthetic polymers, preferably soft and tough polyamides, polyester, polyolefins,

ethylene/acrylic acid ethyl ester/ maleic acid anhydride copolymers, or polyvinyl pyrrolidone (PVP). High-pressure polyethylenes or polypropylenes are preferred as the polyolefins. The amount of synthetic polymer is expediently 5 to 50 wt-%, preferably 10 to 40 wt-%. Crosslinking agents increase the water resistance. In casings for scalded-meat sausage and cooked ham they are used in amounts of 2 to 20 wt-%, preferably 3 to 12 wt-%. The preferred crosslinking agents were previously mentioned in connection with the raw cured sausage casings. Lubricants can facilitate extrusion. Animal or vegetable fats or lecithins made known in the above-mentioned WO 90/05161 are particularly suitable for this purpose. Lubricants improve peelability and water resistance. They are typically used in amounts of 2 to 12 wt-%, preferably 3 to 6 wt-%.

In addition to the thermoplastic starch, fiber-free, transparent casings expediently contain alginate, chitosan, extrudable cellulose derivatives (preferably cellulose acetate or cellulose propionate), and/or proteins (preferably gelatins). The additional components comprise 5 to 70 wt-%, preferably 20 to 50 wt-%. To improve mechanical stability and resistance to water and boiling, the above-mentioned crosslinking agents can be used in amounts of 2 to 15 wt-%, preferably 5 to 10 wt-%. The suppleness of the stretched sausage casings can be further improved by using a softener, preferably glycerol or citric ester. The amount of added softener is 3 to 30 wt-%, preferably 5 to 20 wt-%.

A process for producing starch-based sausage casings is also the subject of this invention. The process is characterized in that the mixture of thermoplastic starch and the additional components are shaped into a tubular casing using an extruder, preferably a single or twin-screw extruder with an attached annular die that is heated to 100 to 140°C, preferably 105 to 120°C, the casing then being inflated and stretched at a ratio of 1:2 to 1:10, preferably 1:3 to 1:5, in each case with reference to the surface area. A homogeneous melt is formed in the extruder. During stretching by blow molding, the casing is preferably inflated with air.

In an additional step, an impregnation or coating can be applied on the inside and/or outside. It serves, in particular, to improve the sausage emulsion adhesion or mold resistance.

The starch-based sausage casings possess all the positive characteristics of cellulose hydrate casings. In general, the known impregnating agents or coatings used with cellulose hydrate casings are suitable for the starch casings. In particular, layers can be applied that act as barriers to oxygen and water vapor. In this way, the starch casings can be adapted to all important sausage types.

Production of Thermoplastic Starch

100 kg potato starch was dried under a vacuum until the water content was less than 0.3 wt-%. The starch was then mixed with 50 kg glycerol (99 wt-% pure) in a kneader at a temperature of 160 to

190°C. To eliminate the helix structure, the melt produced in this way were held for ca. 2 hours at a temperature of 170°C. Then it was extruded and granulated. The starch in granulate form remained almost completely amorphous even after prolonged storage.

Example 1

The following were mixed to produce a raw cured sausage casing with fiber reinforcement:

75.0 kg of the above-mentioned granulate (50 kg starch + 25 kg glycerol), with

10.0 kg cotton linters,

10.0 kg gelatin,

2.5 kg adipic acid, and

2.5 kg sunflower seed oil.

The mixture was then extruded at 110 to 120°C and stretched at a ratio of 1:8 with reference to the surface area in the longitudinal and transverse directions. This produced a tube of caliber 60 (=60 mm), with a wall thickness of 90 m [sic].

The tube was then pressed flat, wound up, and then concertinaed or finished into sections tied off at one end.

To test the mechanical properties of the casing, it was soaked in water and subjected to a pressure test. It burst only at a pressure of 65 to 72 kPa (bursting pressure). The static extension at 21 kPa was 65 to 75 mm.

For testing applicability, the casings were filled with salami emulsion and subjected to the usual ripening process. During ripening, the casing did not separate from the emulsion, i.e. no "disconnection" of the casing occurred. The peelability of the ripened salami was assessed at "2" (scale of 1 to 6, with 1 = very good peelability and 6 = no longer peelable).

Example 2

The following were mixed to produce a casing for scalded-meat sausage and cooked ham:

75.0 kg of the above-mentioned granulate,

7.5 kg cotton linters,

20.0 kg of a soft, supple copolyamide,

5.0 kg glyoxal, and

7.5 kg lecithin.

The mixture was homogenized by kneading for approximately one half hour at 185°C and then extruded through an annular die. Blow molding was then used to stretch the tubular casing in the longitudinal and transverse directions to a ratio of 1:6 (with reference to the surface area). The wall thickness of the stretched tube was 85 m { [sic]. The bursting pressure of the watered casings was 72 kPa and the static extension 68 mm at 21 kPa.

A watered piece of the casing tied off on one side was then filled with meat sausage emulsion. The casing was easily removed from the sausage, which had been scalded and smoked in the usual manner.

Example 3

PAGE 11 LINES 5-35

The following were mixed to produce a fiber-free, transparent sausage casing:

75.0 kg of the granulate described above, with
20.0 kg gelatin,
10.0 kg chitosan,
7.5 kg glyoxal,
5.0 kg triethyl acetylcitrate (Citroflex® A4), and
2.5 kg lecithin.

The ingredients were mixed in an extruder at 178°C to form a homogeneous melt, which was then extruded through an annular die of caliber 75. The tubular casing was then stretched in the longitudinal and transverse directions to a ratio of 1:8 (with reference to the surface area) and wound up. The wall thickness of the stretched casing was 108 µm [sic]. The bursting pressure of the watered casing was 30 kPa. The static extension at 15 kPa was 88 to 92 mm.

Sections of the tubular casing tied up on one side were filled with beerwurst emulsion. After scalding and smoking, the casing could be readily peeled from the emulsion.

Example 4

A fiber-free casing was also produced from starch using water instead of glycerol as a plasticizing agent. The following were mixed for this purpose:

100.0 kg potato starch, with

7.0 kg water,
1.0 kg sunflower seed oil, and
0.5 kg lecithin.

The mixture was melted in a kneader at 165°C and homogenized for 1 hour. Then the melt was extruded and granulated.

60.0 kg of the granulate produced in this manner was then mixed with the following:

10.0 kg gelatin,
10.0 kg chitosan,
10.0 kg glycerol,
7.5 kg glyoxal, and
5.0 kg sunflower seed oil.

The mixture was converted to a homogeneous melt in an extruder and extruded through an 80-caliber annular die. The tubular casing was then stretched in the longitudinal and transverse directions to a ratio of 1:6 (with reference to the surface area). The casing was then laid flat and rolled up. The wall thickness of the stretched casing was 95 m [sic]. The bursting pressure of the watered casing was 22 kPa. The static extension at 15 kPa was 95 to 100 mm.

Partial pieces of casing tied off on one end were filled with hard-smoked sausage emulsion. The sausages ripened with no problems and were easily peeled.

Claims

1. The use of thermoplastically processable starch in sausage casings.

2. A casing for raw cured sausage based on thermoplastic starch, characterized in that, in addition to thermoplastic starch, it contains

5 to 30 wt-% fiber reinforcement,

3 to 25 wt-% protein, and

2 to 15 wt-% crosslinking agent.

3. A casing for scalded-meat sausage and cooked ham based on thermoplastic starch, characterized in that, in addition to thermoplastic starch, it also contains 3 to 25 wt-% fiber reinforcement.

4. A casing as recited in Claim 3, characterized in that it also contains synthetic polymers, crosslinking agents, and/or lubricant.

5. A casing as recited in Claim 4, characterized in that the amount of synthetic polymer is 5 to 50 wt-%, preferably 10 to 40 wt-%, the amount of crosslinking agent 2 to 20 wt-%, preferably 3 to 12 wt-%, and the amount of lubricant 2 to 12 wt-%, preferably 3 to 6 wt-%.

6. a fiber-free, transparent sausage casing based on thermoplastic starch, characterized in that, in addition to the thermoplastic starch, it also contains chitosan, extrudable cellulose derivative, and/or proteins in an amount of 5 to 70 wt-%.

7. A casing as recited in Claim 6, characterized in that it contains a crosslinking agent in an amount of 2 to 15 wt-%, preferably 5 to 10 wt-% and/or a softener in an amount of 3 to 30 wt-%, preferably 5 to 20 wt-%.

8. A process for producing sausage casings as recited in Claims 2 through 7, characterized in that the mixture of thermoplastic starch and other components is shaped into a tubular casing by an extruder having an annular die heated to 100 to 140°C attached to it, after which the casing is inflated and stretched to a ratio of 1:2 to 1:10, in each case with reference to the surface area.

9. A process as recited in Claim 8, characterized in that the tubular casing is stretched to a ratio of a ratio of 1:3 to 1:5, in each case with reference to the surface area.

10. A process as recited in Claim 8 or 9, characterized in that an impregnating agent or coating is applied to the stretched sausage casing on the inside and/or outside.